

JPW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/821,175 Confirmation No.: 8408  
Applicant : Toru NOGUUCHI, et al.  
Filed : April 9, 2004  
TC/A.U. : 1771  
Examiner :  
Docket No. : 101074.53980US  
Customer No. : 23911  
Title : Carbon Fiber Composite Material and Process for Producing  
The Same

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 2003-105294, filed in Japan on April 9, 2003; application No. 2003-150164, filed in Japan on May 28, 2003; application No. 2003-309932, filed in Japan on September 2, 2003; application No. 2004-113469, filed in Japan on April 7, 2004;, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of each of the original foreign applications.

Respectfully submitted,

  
Herbert I. Cantor

Registration No. 24,392

September 23, 2004  
CROWELL & MORING LLP  
Intellectual Property Group  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844  
HIC:tcv

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-309932  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-309932]

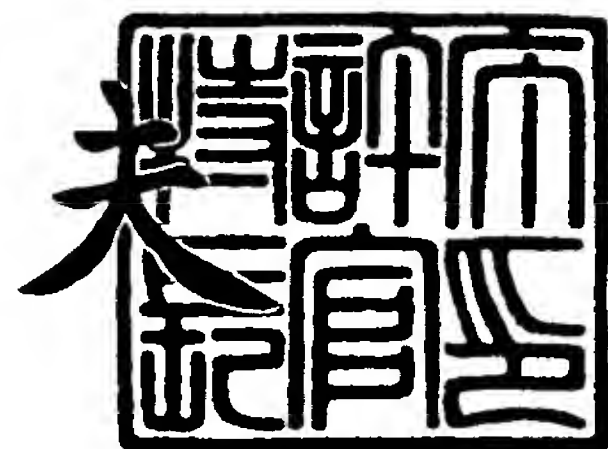
出願人 日信工業株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 2月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3013996

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NK-0004901  
【提出日】 平成15年 9月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B29C 70/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県上田市大字国分 8 4 0 番地 日信工業株式会社内  
    【氏名】 野口 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県上田市大字国分 8 4 0 番地 日信工業株式会社内  
    【氏名】 深澤 茂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県上田市大字国分 8 4 0 番地 日信工業株式会社内  
    【氏名】 清水 修一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000226677  
    【氏名又は名称】 日信工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100090479  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 井上 一  
    【電話番号】 03-5397-0891  
    【ファクシミリ番号】 03-5397-0893  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100090387  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 布施 行夫  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100090398  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大淵 美千栄  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-105294  
    【出願日】 平成15年 4月 9日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-150164  
    【出願日】 平成15年 5月28日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 039491  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0210677

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する、炭素繊維複合材料。

**【請求項 2】**

請求項 1 において、

前記エラストマーは、分子量が 5000 ないし 500 万である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 において、

前記エラストマーは、主鎖、側鎖および末端鎖の少なくともひとつに、二重結合、三重結合、 $\alpha$  水素、カルボニル基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、ニトリル基、ケトン基、アミド基、エポキシ基、エステル基、ビニル基、ハロゲン基、ウレタン基、ビュレット基、アロファネート基および尿素基などの官能基から選択される少なくともひとつを有する、炭素繊維複合材料。

**【請求項 4】**

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、

前記エラストマーは、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって 30℃ で測定した、未架橋体における、ネットワーク成分のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) が 100 ないし 3000  $\mu$  秒である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 5】**

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、

前記エラストマーは、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって 30℃ で測定した、架橋体における、ネットワーク成分のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) が 100 ないし 2000  $\mu$  秒である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 6】**

エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、

パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって 150℃ で測定した、未架橋体における、第 1 のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) は 100 ないし 3000  $\mu$  秒であり、第 2 のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2nn}$ ) は存在しないかあるいは 1000 ないし 10000  $\mu$  秒であり、前記第 2 のスピンースピン緩和時間を有する成分の成分分率 ( $f_{nn}$ ) は 0.2 未満である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 7】**

エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、

パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって 150℃ で測定した、架橋体における、第 1 のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) は 100 ないし 2000  $\mu$  秒であり、第 2 のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2nn}$ ) は存在しないかあるいは 1000 ないし 5000  $\mu$  秒であり、前記第 2 のスピンースピン緩和時間を有する成分の成分分率 ( $f_{nn}$ ) は 0.2 未満である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 8】**

請求項 1 ないし 7 のいずれかにおいて、

前記エラストマーの未架橋体における流動温度は、該エラストマー単体の流動温度より 20℃ 以上高温である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 9】**

請求項 1 ないし 8 のいずれかにおいて、

前記カーボンナノファイバーは、平均直径が 0.5 ないし 500 nm である、炭素繊維複合材料。

**【請求項 10】**

エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程を含み、

前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合

または基を有する、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 において、

前記エラストマーは、分子量が 5 0 0 0 ないし 5 0 0 万である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 または 1 1 において、

前記エラストマーは、主鎖、側鎖および末端鎖の少なくともひとつに、二重結合、三重結合、 $\alpha$  水素、カルボニル基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、ニトリル基、ケトン基、アミド基、エポキシ基、エステル基、ビニル基、ハロゲン基、ウレタン基、ビュレット基、アロファネート基および尿素基などの官能基から選択される少なくともひとつを有する、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 ないし 1 2 のいずれかにおいて、

前記エラストマーは、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって 3 0 °C で測定した、未架橋体における、ネットワーク成分のスピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) が 1 0 0 ないし 3 0 0 0  $\mu$  秒である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 ないし 1 3 のいずれかにおいて、

前記カーボンナノファイバーは、平均直径が 0 . 5 ないし 5 0 0 nm である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 0 ないし 1 4 のいずれかにおいて、

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、ロール間隔が 0 . 5 mm 以下のオープンロール法を用いて行われる、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 において、

前記オープンロール法は、2 本のロールの表面速度比が 1 . 0 5 ないし 3 . 0 0 である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 0 ないし 1 4 のいずれかにおいて、

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、ロータ間隔が 1 mm 以下の密閉式混練法によって行われる、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 0 ないし 1 4 のいずれかにおいて、

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、スクリー間隔が 0 . 3 mm 以下の多軸押出し混練法によって行われる、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 0 ないし 1 8 のいずれかにおいて、

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、0 ないし 5 0 °C で行われる、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 0 ないし 1 9 のいずれかにおいて、

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程の後に、前記エラストマーの架橋を行う工程を含む、炭素繊維複合材料の製造方法。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維複合材料およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、炭素繊維複合材料およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、カーボンナノファイバーを用いた複合材料が注目されている。このような複合材料は、カーボンナノファイバーを含むことで、機械的強度などの向上が期待されている。しかしながら、カーボンナノファイバーは相互に強い凝集性を有するため、複合材料の基材にカーボンナノファイバーを均一に分散させることが非常に困難とされている。そのため、現状では、所望の特性を有するカーボンナノファイバーの複合材料を得ることが難しく、また、高価なカーボンナノファイバーを効率よく利用することができない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

そこで、本発明の目的は、カーボンナノファイバーが均一に分散された炭素繊維複合材料およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明にかかる炭素繊維複合材料は、エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、

前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する。

【0 0 0 5】

本発明の炭素繊維複合材料においては、エラストマーの不飽和結合または基が、カーボンナノファイバーの活性な部分、特にカーボンナノファイバーの末端のラジカルと結合することにより、カーボンナノファイバーの凝集力を弱め、その分散性を高めることができる。その結果、本発明の炭素繊維複合材料は、基材であるエラストマーにカーボンナノファイバーが均一に分散されたものとなる。

【0 0 0 6】

本発明におけるエラストマーは、ゴム系エラストマーあるいは熱可塑性エラストマーのいずれであってもよい。また、ゴム系エラストマーの場合、エラストマーは架橋体あるいは未架橋体のいずれであってもよい。原料エラストマーとしては、ゴム系エラストマーの場合、未架橋体が用いられる。

【0 0 0 7】

本発明にかかる炭素繊維複合材料は、エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、

パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって150℃で測定した、未架橋体における、第1のスピンースピン緩和時間(T2n)は100ないし3000μ秒であり、第2のスピンースピン緩和時間(T2nn)は1000ないし10000μ秒であり、前記第2のスピンースピン緩和時間を有する成分の成分分率(fnn)は0.2未満であることができる。

【0 0 0 8】

また、本発明にかかる炭素繊維複合材料は、エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、

パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって150℃で測定した、架橋体における、第1のスピンースピン緩和時間(T2n)は100ないし2000μ秒であり、第2のスピンースピン緩和時間(T2nn)は存在しないかあるいは1000ないし5000μ秒であり、前記第2のスピンースピン緩和時間を有する成分の成分分率(fnn)は0.

2 未満であることができる。

【0 0 0 9】

本発明の炭素繊維複合材料はこのような特性を有し、基材であるエラストマーにカーボンナノファイバーが均一に分散されたものである。

【0 0 1 0】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法は、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程を含み、

前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する。

【0 0 1 1】

本発明の製造方法によれば、カーボンナノファイバーの分散性がよく、しかもその分散安定性に優れた炭素繊維複合材料を得ることができる。

【0 0 1 2】

前記エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、

- (a) ロール間隔が 0. 5 mm 以下のオープンロール法、
- (b) ロータ間隔が 1 mm 以下の密閉式混練法、
- (c) スクリュー間隔が 0. 3 mm 以下の多軸押出し混練法、などを用いて行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 3】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【0 0 1 4】

本実施の形態にかかる製造方法は、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程を含む。そして、エラストマーは、カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する。

【0 0 1 5】

エラストマーは、例えば、カーボンナノファイバーと親和性が高いことの他に、分子長がある程度の長さを有すること、柔軟性を有すること、などの特徴を有することが望ましい。また、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、できるだけ高い剪断力で混練されることが望ましい。

【0 0 1 6】

- (a) まず、エラストマーについて説明する。

【0 0 1 7】

エラストマーは、分子量が好ましくは 5 0 0 0 ないし 5 0 0 万、さらに好ましくは 2 万ないし 3 0 0 万である。エラストマーの分子量がこの範囲であると、エラストマー分子が互いに絡み合い、相互につながっているので、エラストマーは、凝集したカーボンナノファイバーの相互に侵入しやすく、したがってカーボンナノファイバー同士を分離する効果が大きい。エラストマーの分子量が 5 0 0 0 より小さいと、エラストマー分子が相互に十分に絡み合うことができず、後の工程で剪断力をかけてもカーボンナノファイバーを分散させる効果が小さくなる。また、エラストマーの分子量が 5 0 0 万より大きいと、エラストマーが固くなりすぎて加工が困難となる。

【0 0 1 8】

エラストマーは、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって、3 0 ℃ で測定した、未架橋体におけるネットワーク成分のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}/30^{\circ}\text{C}$ ) が好ましくは 1 0 0 ないし 3 0 0 0  $\mu$  秒、より好ましくは 2 0 0 ないし 1 0 0 0  $\mu$  秒である。上記範囲のスピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}/30^{\circ}\text{C}$ ) を有することにより、エラストマーは、柔軟で十分に高い分子運動性を有することができる。このことにより、エラストマーとカーボンナノファイバーとを混合したときに、エラストマーは高い分子運動によりカーボンナノファイバー相互の隙間に容易に侵入することができる。スピンースピン緩和時間 ( $T_{2n}/30^{\circ}\text{C}$ ) が 1 0 0  $\mu$  秒より短いと、エラストマーが十分な分子運動性を有す

ることができない。また、スピンスピン緩和時間 ( $T_2$  /  $30^\circ\text{C}$ ) が  $3000\ \mu\text{s}$  より長いと、エラストマーが液体のように流れやすくなり、カーボンナノファイバーを分散させることが困難となる。

#### 【0019】

また、エラストマーは、パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって  $30^\circ\text{C}$  で測定した、架橋体における、ネットワーク成分のスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) が  $100$  ないし  $2000\ \mu\text{s}$  であることが好ましい。その理由は、上述した未架橋体と同様である。すなわち、上記の条件を有する未架橋体を本発明の製造方法によって架橋化すると、得られる架橋体の  $T_2$  はおおよそ上記範囲に含まれる。

#### 【0020】

パルス法NMRを用いたハーンエコー法によって得られるスピンスピン緩和時間は、物質の分子運動性を表す尺度である。具体的には、パルス法NMRを用いたハーンエコー法によりエラストマーのスピンスピン緩和時間を測定すると、緩和時間の短い第1のスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) を有する第1の成分と、緩和時間のより長い第2のスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) を有する第2の成分とが検出される。第1の成分は高分子のネットワーク成分 (骨格分子) に相当し、第2の成分は高分子の非ネットワーク成分 (末端鎖などの枝葉の成分) に相当する。そして、第1のスピンスピン緩和時間が短いほど分子運動性が低く、エラストマーは固いといえる。また、第1のスピンスピン緩和時間が長いほど分子運動性が高く、エラストマーは柔らかいといえる。

#### 【0021】

パルス法NMRにおける測定法としては、ハーンエコー法でなくてもソリッドエコー法、CPMG法 (カー・パーセル・メイブーム・ギル法) あるいは  $90^\circ$  パルス法でも適用できる。ただし、本発明にかかる炭素繊維複合材料は中程度のスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) を有するので、ハーンエコー法が最も適している。一般的に、ソリッドエコー法および  $90^\circ$  パルス法は、短い  $T_2$  の測定に適し、ハーンエコー法は、中程度の  $T_2$  の測定に適し、CPMG法は、長い  $T_2$  の測定に適している。

#### 【0022】

エラストマーは、主鎖、側鎖および末端鎖の少なくともひとつに、カーボンナノファイバー、特にその末端のラジカルに対して親和性を有する不飽和結合または基を有するか、もしくは、このようなラジカルまたは基を生成しやすい性質を有する。かかる不飽和結合または基としては、二重結合、三重結合、 $\alpha$  水素、カルボニル基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、ニトリル基、ケトン基、アミド基、エポキシ基、エステル基、ビニル基、ハロゲン基、ウレタン基、ビュレット基、アロファネート基および尿素基などの官能基から選択される少なくともひとつであることができる。

#### 【0023】

カーボンナノファイバーは、通常、側面は炭素原子の6員環で構成され、先端は5員環が導入されて閉じた構造となっているが、構造的に無理があるため、実際上は欠陥を生じやすく、その部分にラジカルや官能基を生成しやすくなっている。本実施の形態では、エラストマーの主鎖、側鎖および末端鎖の少なくともひとつに、カーボンナノファイバーのラジカルと親和性 (反応性または極性) が高い不飽和結合や基を有することにより、エラストマーとカーボンナノファイバーとを結合することができる。このことにより、カーボンナノファイバーの凝集力にうち勝ってその分散を容易にすることができる。

#### 【0024】

エラストマーとしては、天然ゴム (NR)、エポキシ化天然ゴム (ENR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ニトリルゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR)、エチレンプロピレンゴム (EPR, EPDM)、ブチルゴム (IIR)、クロロブチルゴム (CIIR)、アクリルゴム (ACM)、シリコンゴム (Q)、フッ素ゴム (FKM)、ブタジエンゴム (BR)、エポキシ化ブタジエンゴム (EBR)、エピクロルヒドリンゴム (CO, CEO)、ウレタンゴム (U)、ポリスルフィドゴム (T) などのエラストマー類；オレフィン系 (TPO)、ポリ塩化ビニル系 (TPVC)、ポリエステル系 (T



P E E)、ポリウレタン系(T P U)、ポリアミド系(T P E A)、スチレン系(S B S)、などの熱可塑性エラストマー；およびこれらの混合物を用いることができる。

【0025】

(b) 次に、カーボンナノファイバーについて説明する。

【0026】

カーボンナノファイバーは、平均直径が0.5ないし500nmであることが好ましい。また、カーボンナノファイバーは、平均長さが0.01~1000μmであることが好ましい。

【0027】

カーボンナノファイバーの配合量は、特に限定されず、用途に応じて設定できる。本実施の形態の炭素繊維複合材料は、架橋体エラストマー、未架橋体エラストマーあるいは熱可塑性ポリマーをそのままエラストマー系材料として用いることができ、あるいは金属や樹脂の複合材料の原料として用いることができる。本実施の形態の炭素繊維複合材料を金属あるいは樹脂の複合材料の原料として用いるときは、カーボンナノファイバーを0.01~50重量%の割合で含むことができる。かかる金属あるいは樹脂の複合材料の原料は、金属あるいは樹脂にカーボンナノファイバーを混合する際に、カーボンナノファイバーの供給源としてのいわゆるマスターバッチとして用いることができる。

【0028】

カーボンナノファイバーとしては、例えば、いわゆるカーボンナノチューブなどが例示できる。カーボンナノチューブは、炭素六角網面のグラフェンシートが円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入れ子状に配置された多層構造を有する。すなわち、カーボンナノチューブは、単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また、部分的にカーボンナノチューブの構造を有する炭素材料も使用することができる。なお、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

【0029】

単層カーボンナノチューブもしくは多層カーボンナノチューブは、アーク放電法、レーザーアブレーション法、気相成長法などによって望ましいサイズに製造される。

【0030】

アーク放電法は、大気圧よりもやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下で、炭素棒でできた電極材料の間にアーク放電を行うことで、陰極に堆積した多層カーボンナノチューブを得る方法である。また、単層カーボンナノチューブは、前記炭素棒中にニッケル/コバルトなどの触媒を混ぜてアーク放電を行い、処理容器の内側面に付着するすすから得られる。

【0031】

レーザーアブレーション法は、希ガス（例えばアルゴン）中で、ターゲットであるニッケル/コバルトなどの触媒を混ぜた炭素表面に、YAGレーザーの強いパルスレーザー光を照射することによって炭素表面を溶融・蒸発させて、単層カーボンナノチューブを得る方法である。

【0032】

気相成長法は、ベンゼンやトルエン等の炭化水素を気相で熱分解し、カーボンナノチューブを合成するもので、より具体的には、流動触媒法やゼオライト担持触媒法などが例示できる。

【0033】

カーボンナノファイバーは、エラストマーと混練される前に、あらかじめ表面処理、例えば、イオン注入処理、スパッタエッチング処理、プラズマ処理などを行うことによって、エラストマーとの接着性やぬれ性を改善することができる。

【0034】

(c) 次に、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程

について説明する。

【0035】

本実施の形態では、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程として、ロール間隔が0.5mm以下のオープンロール法を用いた例について述べる。

【0036】

図1は、2本のロールを用いたオープンロール法を模式的に示す図である。図1において、符号10は第1のロールを示し、符号20は第2のロールを示す。第1のロール10と第2のロール20とは、所定の間隔d、好ましくは0.5mm以下、より好ましくは0.1ないし0.3mmの間隔で配置されている。第1および第2のロールは、正転あるいは逆転で回転する。図示の例では、第1のロール10および第2のロール20は、矢印で示す方向に回転している。第1のロール10の表面速度をV1、第2のロール20の表面速度をV2とすると、両者の表面速度比( $V1/V2$ )は、1.05ないし3.00であることが好ましい。このような表面速度比を用いることにより、所望の剪断力を得ることができる。この工程での剪断力は、エラストマーの種類およびカーボンナノファイバーの量などによって適宜設定される。

【0037】

また、この工程では、できるだけ高い剪断力を得るために、エラストマーとカーボンナノファイバーとの混合は、好ましくは0ないし50℃、より好ましくは5ないし30℃の温度で行われる。オープンロール法を用いた場合には、ロールの温度を上記の温度に設定することが望ましい。

【0038】

第1、第2のロール10、20が回転した状態で、第2のロール20に、エラストマー30を巻き付けると、ロール10、20間にエラストマーがたまつた、いわゆるバンク32が形成される。このバンク32内にカーボンナノファイバー40を加えて、さらに第1、第2のロール10、20を回転させることにより、エラストマー30とカーボンナノファイバー40との混合が行われる。ついで、第1、第2ロール10、20の間隔をさらに狭めて前述した間隔dとし、この状態で第1、第2ロール10、20を所定の表面速度比で回転させる。これにより、エラストマー30に高い剪断力が作用し、この剪断力によって凝集していたカーボンナノファイバーが1本ずつ引き抜かれるように相互に分離し、エラストマー30に分散される。

【0039】

このとき、本実施の形態のエラストマーは、上述した特徴、すなわち、エラストマーの分子形態(分子長)、分子運動、カーボンナノファイバーとの化学的相互作用などの特徴を有することによってカーボンナノファイバーの分散を容易にするので、分散性および分散安定性(カーボンナノファイバーが再凝集しにくいこと)に優れた炭素繊維複合材料を得ることができる。より具体的には、エラストマーとカーボンナノファイバーとを混合すると、分子長が適度に長く、分子運動性の高いエラストマーがカーボンナノファイバーの相互に侵入し、かつ、エラストマーの特定の部分が化学的相互作用によってカーボンナノファイバーの活性の高い部分と結合する。この状態で、エラストマーとカーボンナノファイバーとの混合物に強い剪断力が作用すると、エラストマーの移動に伴ってカーボンナノファイバーも移動し、凝集していたカーボンナノファイバーが分離されて、エラストマー中に分散されることになる。そして、一旦分散したカーボンナノファイバーは、エラストマーとの化学的相互作用によって再凝集することが防止され、良好な分散安定性を有することができる。

【0040】

エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程は、上記オープンロール法に限定されず、既に述べた密閉式混練法あるいは多軸押出し混練法を用いることもできる。要するに、この工程では、凝集したカーボンナノファイバーを分離できる剪断力をエラストマーに与えることができればよい。

## 【0041】

上述したエラストマーにカーボンナノファイバーを分散させて両者を混合させる工程（混合・分散工程）の後には、公知の方法によって、押出工程、成形工程、架橋工程などを行うことができる。

## 【0042】

エラストマーとカーボンナノファイバーとの混合・分散工程において、あるいはこの混合・分散工程に続いて、通常、ゴムなどのエラストマーの加工で用いられる配合剤を加えることができる。配合剤としては公知のものを用いることができる。配合剤としては、例えば、架橋剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、軟化剤、可塑剤、硬化剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、着色剤などを挙げることができる。

## 【0043】

(d) 次に、上記方法によって得られた炭素繊維複合材料について述べる。

## 【0044】

本実施の形態の炭素繊維複合材料は、基材であるエラストマーにカーボンナノファイバーが均一に分散されている。このことは、エラストマーがカーボンナノファイバーによって拘束されている状態であるともいえる。この状態では、カーボンナノファイバーによって拘束を受けたエラストマー分子の運動性は、カーボンナノファイバーの拘束を受けない場合に比べて小さくなる。そのため、本実施の形態にかかる炭素繊維複合材料の第1のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2n}$ )、第2のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2nn}$ ) 及びスピナー格子緩和時間 ( $T_1$ ) は、カーボンナノファイバーを含まないエラストマー単体の場合より短くなる。なお、架橋体におけるスピナー格子緩和時間 ( $T_1$ ) は、カーボンナノファイバーの混合量に比例して変化する。

## 【0045】

また、エラストマー分子がカーボンナノファイバーによって拘束された状態では、以下の理由によって、非ネットワーク成分（非網目鎖成分）は減少すると考えられる。すなわち、カーボンナノファイバーによってエラストマーの分子運動性が全体的に低下すると、非ネットワーク成分は容易に運動できなくなる部分が増えて、ネットワーク成分と同等の挙動をしやすくなること、また、非ネットワーク成分（末端鎖）は動きやすいため、カーボンナノファイバーの活性点に吸着されやすくなること、などの理由によって、非ネットワーク成分は減少すると考えられる。そのため、第2のスピンスピン緩和時間を有する成分の成分分率 ( $f_{nn}$ ) は、カーボンナノファイバーを含まないエラストマー単体の場合より小さくなる。

## 【0046】

以上のことから、本実施の形態にかかる炭素繊維複合材料は、パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって得られる測定値が以下の範囲にあることが望ましい。

## 【0047】

すなわち、未架橋体において、150℃で測定した、第1のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) は100ないし3000  $\mu$ 秒であり、第2のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2nn}$ ) は1000ないし10000  $\mu$ 秒であり、さらに第2のスピンスピン緩和時間を有する成分の成分分率 ( $f_{nn}$ ) は0.2未満であることが好ましい。

## 【0048】

また、架橋体において、150℃で測定した、第1のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2n}$ ) は100ないし2000  $\mu$ 秒であり、第2のスピンスピン緩和時間 ( $T_{2nn}$ ) は存在しないかあるいは1000ないし5000  $\mu$ 秒であり、前記第2のスピンスピン緩和時間を有する成分の成分分率 ( $f_{nn}$ ) は0.2未満であることが好ましい。

## 【0049】

パルス法NMRを用いたハーンエコー法により測定されたスピナー格子緩和時間 ( $T_1$ ) は、スピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) とともに物質の分子運動性を表す尺度である。具体的には、エラストマーのスピナー格子緩和時間が短いほど分子運動性が低く、エラストマーは固いといえ、そしてスピナー格子緩和時間が長いほど分子運動性が高く、エラスト



マーは柔らかいといえる。

#### 【0050】

本実施の形態にかかる炭素繊維複合材料は、動的粘弾性の温度依存性測定における流動温度が、原料エラストマー単体の流動温度より20℃以上高温であることが好ましい。本実施の形態の炭素繊維複合材料は、エラストマーにカーボンナノファイバーが良好に分散されている。このことは、上述したように、エラストマーがカーボンナノファイバーによって拘束されている状態であるともいえる。この状態では、エラストマーは、カーボンナノファイバーを含まない場合に比べて、その分子運動が小さくなり、その結果、流動性が低下する。このような流動温度特性を有することにより、本実施の形態の炭素繊維複合材料は、動的粘弾性の温度依存性が小さくなり、その結果、優れた耐熱性を有する。

#### 【0051】

本実施の形態の炭素繊維複合材料は、既述したように、エラストマー系材料として用いることができ、あるいは金属や樹脂などの複合材料の原料として用いることができる。カーボンナノファイバーは、通常、相互に絡み合っただけで媒体に分散しにくい性質を有する。しかし、本実施の形態の炭素繊維複合材料を金属あるいは樹脂の複合材料の原料として用いると、カーボンナノファイバーがエラストマーに既に分散した状態で存在するので、この原料と金属や樹脂などの媒体とを混合することでカーボンナノファイバーを媒体に容易に分散することができる。

#### 【実施例1】

##### 【0052】

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 【0053】

(実施例1～6、比較例1～3)

##### (1) サンプルの作製

表1に示す高分子物質に所定量のカーボンナノファイバーをオープンロール法によって混練してサンプルを得た。サンプルは、以下の方法によって未架橋サンプルと架橋サンプルとを作製した。

##### 【0054】

##### (a) 未架橋サンプルの作製

1) 6インチオープンロール(ロール温度10～20℃)に、表1に示す所定量(100g)の高分子物質(100重量部(phr))を投入して、ロールに巻き付かせた。

##### 【0055】

2) 高分子物質に対して表1に示す量(重量部)のカーボンナノファイバー(表1では「CNT」と記載する)を高分子物質に投入した。このとき、ロール間隙を1.5mmとした。

##### 【0056】

3) カーボンナノファイバーを投入し終わったら、高分子物質とカーボンナノファイバーとの混合物をロールから取り出した。

##### 【0057】

4) ロール間隙を1.5mmから0.3mmと狭くして、混合物を投入して薄通しをした。このとき、2本のロールの表面速度比を1.1とした。薄通しは繰り返し10回行った。

##### 【0058】

5) ロールを所定の間隙(1.1mm)にセットして、薄通しした混合物を投入し、分出した。

##### 【0059】

このようにして、実施例1～6および比較例2, 3の未架橋サンプルを得た。

##### 【0060】

比較例1の高分子可塑剤としては、液状のフタル酸2-ジエチルヘキシル(分子量: 391)を用いた。比較例2としては、熱可塑性樹脂であるエチルセルロースを用いた。さ



らに、比較例 3 として、カーボンナノファイバーを含まない高分子物質 (EPDM) の未架橋サンプルを、上記工程 1) から 5) においてカーボンナノファイバーを混合しない他は同様にして得た。

#### 【0061】

(b) 架橋サンプルの作製

1) ~ 4) は未架橋サンプルと同様に行った。

#### 【0062】

5) ロールを所定の間隙 (1. 1 mm) にセットして、薄通しした混合物を投入し、さらに所定量の架橋剤 (2 重量部) を混合物に投入した。その後、この混合物を分出した。

#### 【0063】

6) 金型サイズに切り取ったサンプルを金型にセットし、175℃、100 kgf/cm<sup>2</sup> にて、20 分間プレス架橋を行った。

#### 【0064】

このようにして、実施例 1 ~ 5 および比較例 3 の架橋サンプルを得た。なお、実施例 6 では原料エラストマーとして SBS (スチレン-ブタジエンスチレン熱可塑性エラストマー) を用いており、架橋を行っていない。比較例 1 では、液状の高分子物質を用いており、架橋を行っていない。また、比較例 2 では、熱可塑性樹脂を用いており、やはり架橋を行っていない。

#### 【0065】

(2) パルス法 NMR を用いた測定

各未架橋サンプルおよび架橋サンプルについて、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法による測定を行った。この測定は、日本電子 (株) 製「JMN-MU25」を用いて行った。測定は、観測核が <sup>1</sup>H、共鳴周波数が 25 MHz、90° パルス幅が 2 μsec の条件で行い、ハーンエコー法のパルスシーケンス (90° x - P i - 180° x) にて、P i をいろいろ変えて減衰曲線を測定した。また、サンプルは、磁場の適正範囲までサンプル管に挿入して測定した。測定温度は 150℃であった。この測定によって、原料エラストマー単体および複合材料の未架橋サンプル、架橋サンプルについて、第 1 および第 2 のスピンスピン緩和時間 (T2n, T2nn) と第 2 のスピンスピン緩和時間を有する成分の成分分率 (fn) とを求めた。測定結果を表 1 に示す。また、測定温度が 30℃の場合における未架橋サンプルの第 1 および第 2 のスピンスピン緩和時間 (T2n, T2nn) を測定し、この結果も表 1 に併せて記載した。複合材料の架橋サンプルについては、カーボンナノファイバー 1 体積%あたりに換算したスピンスピン緩和時間変化量 (ΔT1) を求めた。測定結果を表 1 に示した。

#### 【0066】

(3) E' (動的貯蔵弾性率)、TB (引張強度) および EB (切断伸び) の測定

複合材料の架橋サンプルについて、E'、TB および EB を JIS K 6521-1993 によって測定した。これらの結果を表 1 に示す。なお、比較例 1 は液体であるので、これらの特性を測定することができなかった。比較例 2 は非架橋体であり、表 1 ではこれらの数値に\*印を付した。

#### 【0067】

(4) 流動温度の測定

原料エラストマー単体および複合材料の未架橋サンプルについて、動的粘弾性測定 (JIS K 6394) によって流動温度を測定した。具体的には、流動温度は、幅 5 mm、長さ 40 mm、厚み 1 mm のサンプルに正弦振動 (±0. 1% 以下) を与え、これによって発生する応力と位相差 δ を測定して求めた。このとき、温度は、-70℃から 2℃/分の昇温速度で 150℃まで変化させた。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 において、150℃までサンプルの流動現象がみられない場合を「150℃以上」と記載した。

#### 【0068】

【表 1】

		実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5	実験例 6	比較実験例 1	比較実験例 2	比較実験例 3
原料エラストマー	高分子物質	EPDM	EPDM	NR	NBR	SBR	SBS	高分子可塑剤	エチルセルロース	EPDM
	極性基	二重結合 /ルホルネン	二重結合 /ルホルネン	二重結合	二重結合 ニトリル基	二重結合	二重結合	エステル基	エトキシ基	二重結合 /ルホルネン
	平均分子量	20万	20万	300万	20万	15万	10万	391	10万	20万
	未架橋体	T2n(30℃)(μsec)	520	700	300	400	200	550000	50	520
		T2n(150℃)(μsec)	2200	5500	2000	2400	2100	測定不可	12000(1成分)	2200
		T2nn(150℃)(μsec)	16000	18000	14000	17000	10000			16000
		fnn(150℃)	0.405	0.381	0.133	0.286	0.653			0.405
	流動温度(℃)	55	55	40	75	35	100	液体	65	55
	配合	高分子物質(phr)	100	100	100	100	100	100	100	100
		CNT(phr)	10	60	10	10	10	10	10	0
	未架橋体	T2n(150℃)(μsec)	1800	1400	2000	1700	2200	測定不可	13000(1成分)	2200
		T2nn(150℃)(μsec)	6000	無し	9000	9600	4000			18000
		fnn(150℃)	0.183	0	0.089	0.045	0.135			0.385
		流動温度(℃)	75	150℃以上	100	150℃以上	150℃以上	液体	70	55
複合材料	架橋体	T2n(150℃)(μsec)	575	1240	597	484	740	測定不可	非架橋体	640
		T2nn(150℃)(μsec)	3870	3830	3380	2590	3300			4150
		fnn(150℃)	0.07	0.113	0.088	0.071	0.078			0.117
		E'(30℃)(MPa)	5.86	52.1	2.61	6.6	12.5	測定不可	62*	2.98
	架橋体	TB(MPa)	6.7	25.0	6.5	4.6	16.2		14.5*	1.7
		EB(%)	170	82	170	50	160		25*	180
		Δ T1(msec/CNF1vol%)	4.2	6.5	8.3	11.5	7.2	4	0	0

## 【0069】

表1から、本発明の実施例1～6によれば、以下のことが確認された。すなわち、カーボンナノファイバーを含む複合材料（未架橋サンプルおよび架橋サンプル）における150℃でのスピンスピン緩和時間（ $T_{2n}$ および $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は、カーボンナノファイバーを含まない原料エラストマー単体の場合に比べて短い。また、カーボンナノファイバーを含む複合材料（未架橋サンプルおよび架橋サンプル）における成分分率（ $f_{nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は、カーボンナノファイバーを含まないエラストマー単体の場合に比べて小さい。またさらに、カーボンナノファイバーを含む架橋サンプルにおけるスピナー格子緩和時間（ $T_1$ ）は、カーボンナノファイバーを含まない原料エラストマーの場合に比べて変化量（ $\Delta T_1$ ）だけ低い。これらのことから、実施例にかかる炭素繊維複合材料では、カーボンナノファイバーが良く分散されていることがわかる。

## 【0070】

このことは、実施例1, 2と比較例3とを比較することによりよくわかる。すなわち、カーボンナノファイバーを含まない比較例3では、未架橋サンプルのスピンスピン緩和時間（ $T_{2n}$ および $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は原料エラストマー単体の場合に比べてあまり差がない。これに対し、本発明の実施例1, 2では、未架橋サンプルのスピンスピン緩和時間（ $T_{2n}$ および $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は原料エラストマー単体の場合に比べてかなり短くなっている。そして、カーボンナノファイバーの含有割合が大きい実施例2では、未架橋サンプルのスピンスピン緩和時間（ $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は検出されなかった。このようなことから、未架橋サンプルにおいて、実施例1, 2は、 $T_{2n}$ および $T_{2nn}$ の点で比較例3とは著しく異なることが確認された。また、成分分率（ $f_{nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）についても同様のことが確認された。

## 【0071】

架橋サンプルについては、原料エラストマー単体に比べてスピンスピン緩和時間（ $T_{2n}$ および $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）はいずれも短くなっていることが確認された。特に、カーボンナノファイバーの含有割合が大きい実施例2では、架橋サンプルのスピンスピン緩和時間（ $T_{2nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）は検出されなかった。このようなことから、架橋サンプルにおいても、実施例1, 2は、 $T_{2n}$ および $T_{2nn}$ の点で比較例3とは著しく異なることが確認された。また、成分分率（ $f_{nn}/150^{\circ}\text{C}$ ）についても同様のことが確認された。また、カーボンナノファイバー1体積%あたりに換算したスピナー格子緩和時間変化量（ $\Delta T_1$ ）は、いずれも大きな値を示し、分子運動性は、原料エラストマー単体に比べて低くなっていることが確認された。

## 【0072】

また、架橋サンプルを用いた $E'$ 、 $TB$ および $EB$ の結果から、カーボンナノファイバーを含むことにより、本発明の実施例によれば、切断伸びを維持しながら動的貯蔵弾性率および引張強度が向上し、カーボンナノファイバーにより著しい補強効果が得られることが確認された。このことは、実施例1, 2とカーボンナノファイバーを含まない比較例3とを比較することによりよくわかる。特に、カーボンナノファイバーの割合が大きい実施例2では、動的貯蔵弾性率および引張強度が著しく向上していることがわかる。

## 【0073】

さらに、カーボンナノファイバーを含む複合材料（未架橋サンプル）における流動温度は、カーボンナノファイバーを含まないエラストマー単体の場合に比べて20℃以上高いことから、動的粘弾性の温度依存性が小さく、優れた耐熱性を有することがわかる。

## 【0074】

比較例1では、エラストマーの分子量が小さすぎることから、カーボンナノファイバーを分散させることができなかった。なお、比較例1では、スピンスピン緩和時間ならびに、特性 $E'$ 、 $TB$ および $EB$ を測定できなかった。

## 【0075】

比較例2では、原料エラストマーの30℃における第1のスピンスピン緩和時間（ $T_{2n}$ ）が小さすぎることから、カーボンナノファイバーを十分に分散させることができない

いことが確認された。また、150℃におけるスピンスピン緩和時間 ( $T_{2\rho}$ ) が大きすぎることから、分子運動性が高すぎてサンプルに剪断力をかけることができず、やはりカーボンナノファイバーを分散させることが困難であることが確認された。

【0076】

また、比較例3では、カーボンナノファイバーを含まないので補強効果は認められなかった。

【0077】

さらに、実施例4において得られた、複合材料の架橋サンプルについてSEM (Scanning Electron Microscopy) による映像を求めた。このSEM像を図2に示す。この場合の撮影条件は、加速電圧が3.0 kVで、倍率が10.0 kであった。図2から、NBRからなるエラストマー基材中にカーボンナノファイバーが互いに分離した状態で均一に分散されていることが確認された。図2において、白っぽいライン状の部分がカーボンナノファイバーである。

【0078】

参考のために、混合前の原料カーボンナノファイバーのSEM像を図3に示す。SEMの撮影条件は、加速電圧が3.0 kVで、倍率が10.0 kであった。図3のSEM像から、原料カーボンナノファイバーは相互に絡み合っていることがわかる。

【0079】

以上のことから、本発明によれば、一般に基材への分散が非常に難しいカーボンナノファイバーがエラストマーに均一に分散されることが明かとなった。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】 本実施の形態で用いたオープンロール法によるエラストマーとカーボンナノファイバーとの混練法を模式的に示す図である。

【図2】 本実施例で得られた複合材料のSEM像を示す図である。

【図3】 原料カーボンナノファイバーのSEM像を示す図である。

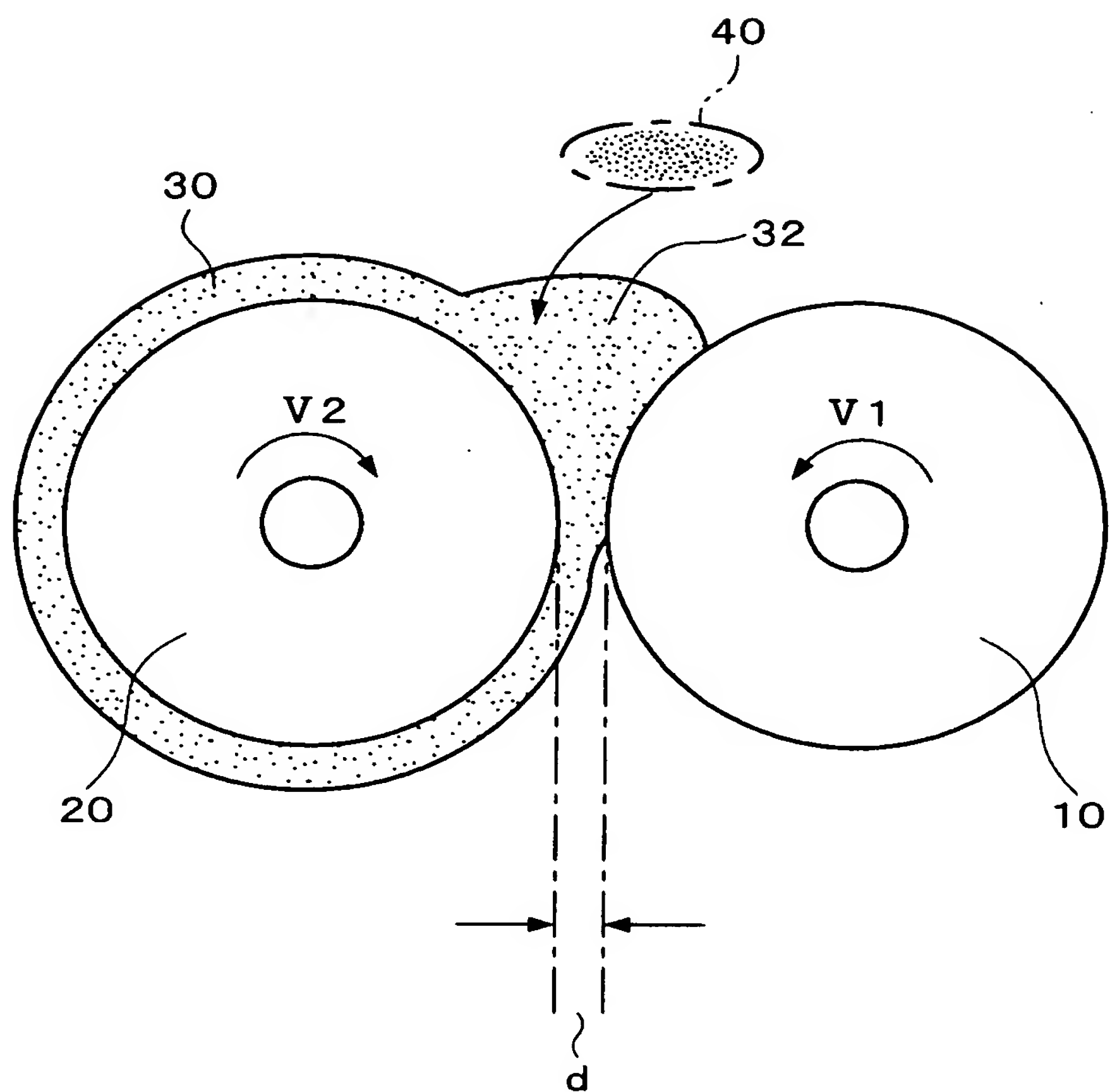
【符号の説明】

【0081】

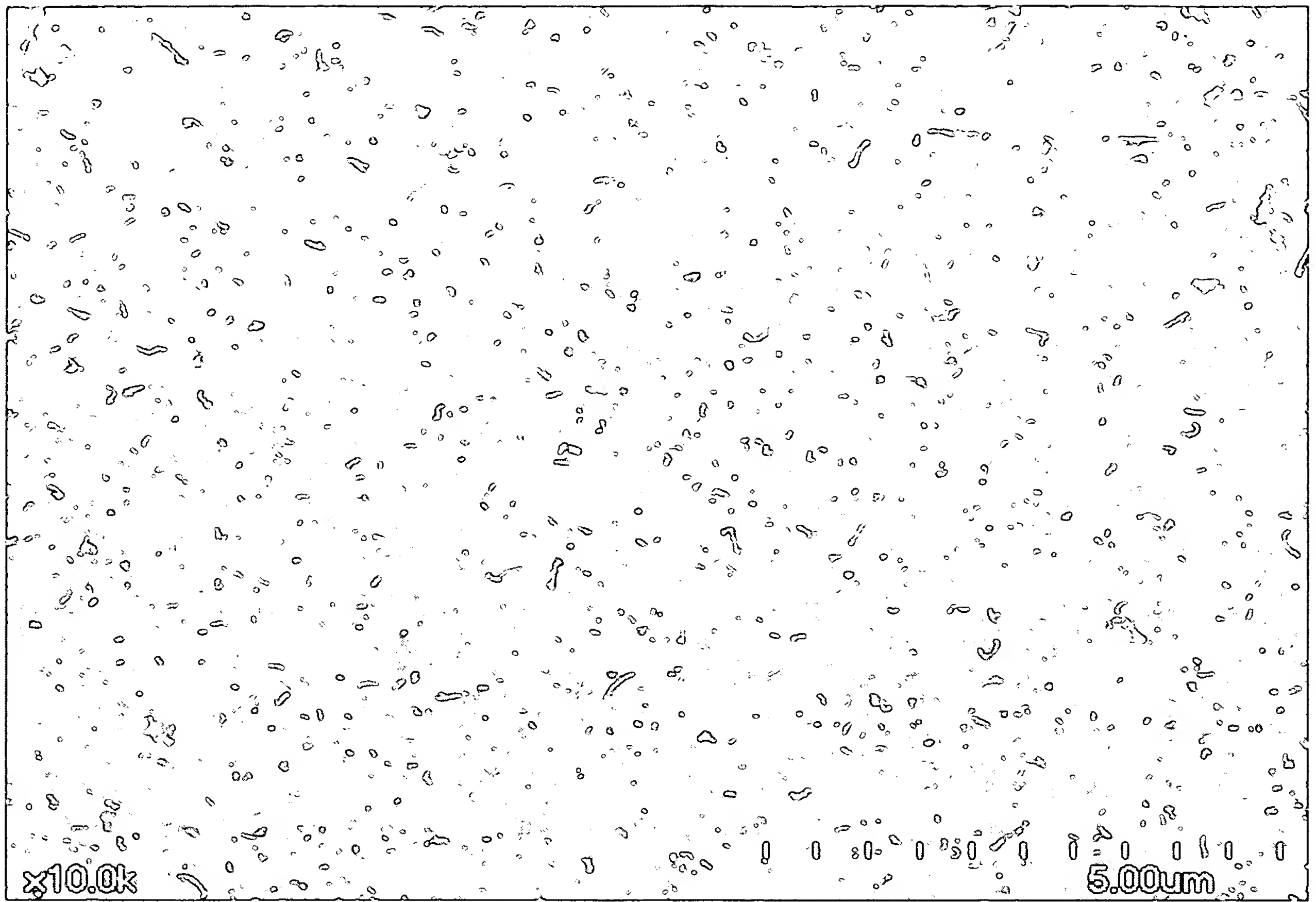
- 10 第1のロール
- 20 第2のロール
- 30 エラストマー
- 40 カーボンナノファイバー



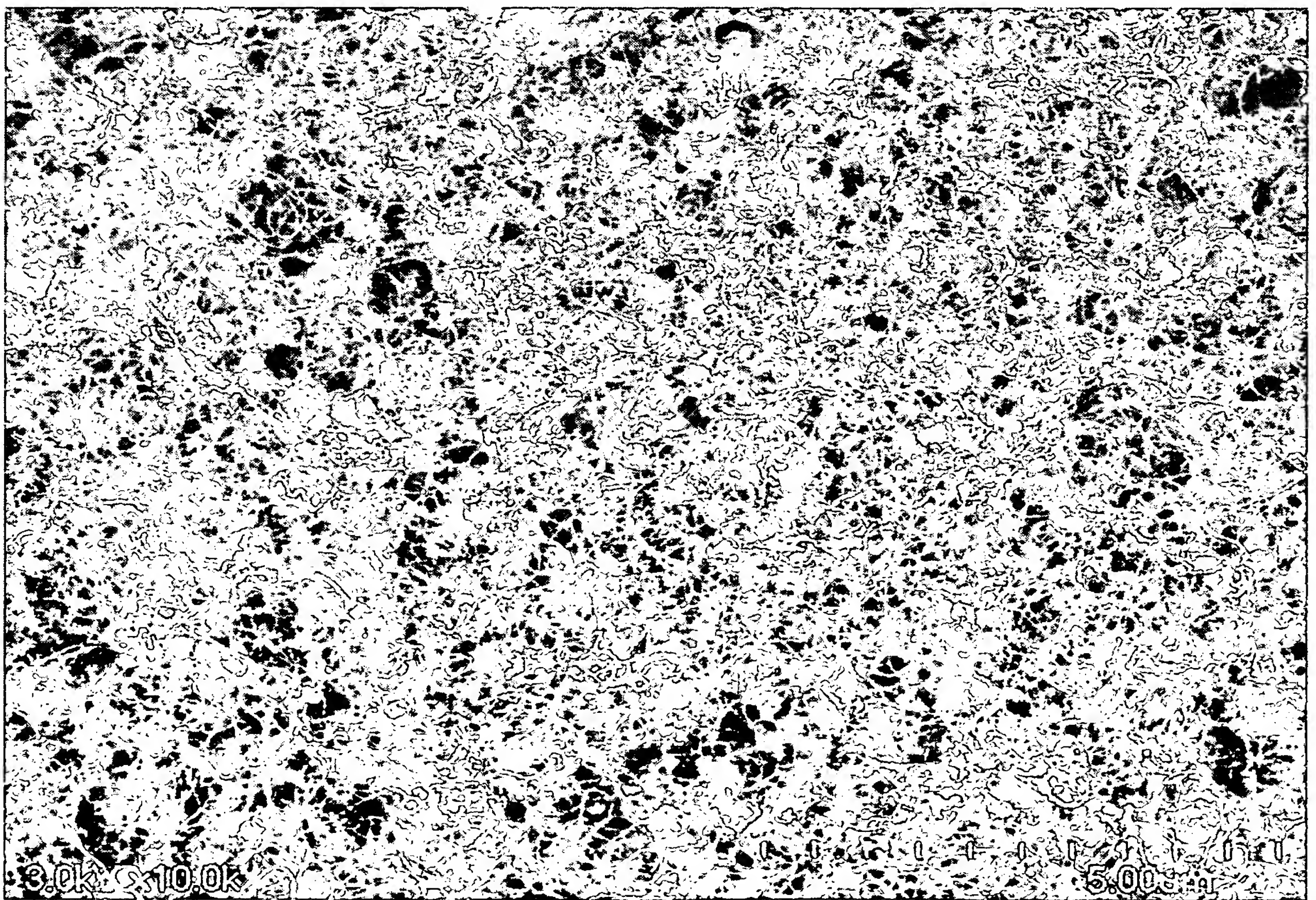
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノファイバーが均一に分散された炭素繊維複合材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素繊維複合材料は、エラストマーと、該エラストマーに分散されたカーボンナノファイバーとを含み、前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する。炭素繊維複合材料の製造方法は、エラストマーにカーボンナノファイバーを剪断力によって分散させる工程を含み、前記エラストマーは、前記カーボンナノファイバーに対して親和性を有する不飽和結合または基を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 0 9 9 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 6 6 7 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

長野県上田市大字国分 8 4 0 番地

氏 名

日信工業株式会社